

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

English abstract

of Document 1 >

(11)Publication number : 2004-025084

(43)Date of publication of application : 29.01.2004

(51)Int.Cl.

B01J 3/00
B01J 3/02
B01J 19/00
H01L 21/31
H01L 21/316

(21)Application number : 2002-187416

(71)Applicant : NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED
INDUSTRIAL & TECHNOLOGY

(22)Date of filing : 27.06.2002

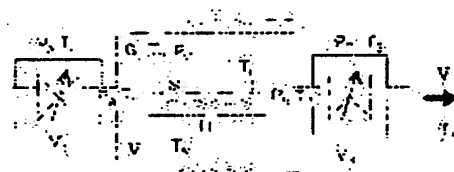
(72)Inventor : SHIMIZU TAKASHI
YAMADA HIROTOSHI
SUZUKI HIDEKAZU
ITO JUNJI

(54) THIN FILM FORMING METHOD AND THIN FILM FORMING APPARATUS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thin film forming method which dissolves a raw material in a low temperature/high pressure high density supercritical state in order to supply the raw material having a higher concentration than that in a CVD method and bringing a solute dissolved in the supercritical state to a supersaturated state but not to be in a beam state while keeping the supercritical state without realizing a large degree of supersaturation due to rapid quenching.

SOLUTION: The solute being a thin film raw material is dissolved using a solvent having a critical point in a constant temperature and pressure region by controlling the density of the solvent in the temperature and pressure region. Thereafter, a fluid in which the thin film raw material is dissolved is spread over the surface of a substrate and the density of the solvent is controlled to lower the solubility of the solute and the supersaturated state is realized to form a thin film.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.08.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-25084

(P2004-25084A)

(43) 公開日 平成16年1月29日(2004.1.29)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
B01J 3/00	B01J 3/00 A	4G075
B01J 3/02	B01J 3/02 A	5F045
B01J 19/00	B01J 19/00 K	5F058
H01L 21/31	H01L 21/31 A	
H01L 21/316	H01L 21/316 B	

審査請求 有 請求項の数 14 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2002-187416 (P2002-187416)	(71) 出願人	301021533
(22) 出願日	平成14年6月27日 (2002.6.27)		独立行政法人産業技術総合研究所 東京都千代田区霞が関1-3-1
		(72) 発明者	清水 貴思 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内
		(72) 発明者	山田 博俊 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内
		(72) 発明者	鈴木 英一 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内
		(72) 発明者	伊藤 順司 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内 最終頁に続く

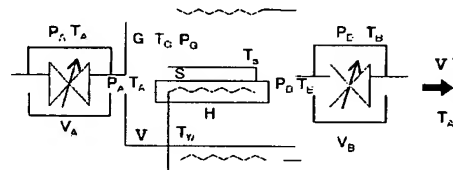
(54) 【発明の名称】 薄膜作製方法および薄膜作製装置

(57) 【要約】

【課題】 本願発明の課題は、CVD法よりも高濃度の原料を基板上に供給するために、低温・高圧の高密度の超臨界状態によって原料を溶解し、超臨界状態において、溶解した溶質を、急速急冷による大きな過飽和度を実現することなく、超臨界状態を維持したまま過飽和状態とし、ビーム状態にしないことである。

【解決手段】 一定温度、圧力領域内に臨界点を持つ溶媒を用い、その温度・圧力領域内においてその溶媒の密度を制御することによって薄膜原料である溶質を溶解する。その後、薄膜原料の溶解した流体を基板表面上に導入し、その溶媒の密度を制御することによって溶質の溶解度を低下させ、過飽和状態を実現することによって薄膜を作製する。

【選択図】 図7



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

薄膜作製方法において、温度が $0^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、圧力が $1\text{ atm} \sim 300\text{ atm}$ の領域内に臨界点を持つ溶媒を用い、超臨界または亜臨界状態にある該溶媒の密度を上げることにより溶質を溶解し、基板表面上における該溶媒の密度を下げることにより該溶質の溶解度を低下させ過飽和状態を実現することによって、薄膜を作製することを特徴とする薄膜作製方法。

【請求項 2】

上記溶媒の密度を下げることにより上記溶質の溶解度を低下させて過飽和状態を実現させる方法は、該基板表面に接する溶媒の温度を上昇させることであることを特徴とする請求項 1 記載の薄膜作製方法。

【請求項 3】

上記基板表面に接する溶媒の温度を上昇させる方法は、該基板の温度を上昇させることであることを特徴とする請求項 2 記載の薄膜作製方法。

【請求項 4】

薄膜作製方法であって、別室において超臨界または亜臨界状態に有る溶質を溶解した流体を、他の超臨界または亜臨界状態に有り、基板を収納する薄膜作製容器内に、該作製容器の壁を貫通し、該基板近傍に先端を有するノズルを通して噴出することにより、該基板上に薄膜を作製することを特徴とする薄膜作製方法。

【請求項 5】

上記薄膜作製容器の壁面と上記基板表面とを異なる温度にし、該基板表面における溶媒密度を該壁面における溶媒密度より減少させることにより、壁面には溶質が析出せず、基板表面にだけ溶質を析出させて薄膜を作製することを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかの請求項に記載の薄膜作製方法。

【請求項 6】

上記薄膜をさらに化学反応によって変性させることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかの請求項に記載の薄膜作製方法。

【請求項 7】

請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の薄膜作製方法を複数回行うことを特徴とする薄膜作製方法。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の薄膜作製方法により作製された複数の薄膜で形成された積層膜。

【請求項 9】

薄膜作製装置であって、温度が $0^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、圧力が $1\text{ atm} \sim 300\text{ atm}$ の領域内に臨界点を持つ溶媒を用い、薄膜作製容器内において該溶媒の密度を制御することにより溶質を溶解し、基板表面上における該溶媒の密度を制御することにより該溶質の溶解度を低下させ薄膜を作製することを特徴とする薄膜作製装置。

【請求項 10】

上記溶質の溶解度を低下させるために、該基板表面の温度を上昇させる装置を有することを特徴とする請求項 9 記載の薄膜作製装置。

【請求項 11】

薄膜作製装置において、別室において超臨界または亜臨界状態に有る溶質を溶解した流体を、他の超臨界または亜臨界状態に有り、基板を収納する薄膜作製容器内に、該作製容器の壁を貫通し、該基板近傍に先端を有するノズルを通して噴出することにより、該基板上に薄膜を作製することを特徴とする薄膜作製装置。

【請求項 12】

上記薄膜作製容器の壁面と上記基板表面とを異なる温度にし、該基板表面における溶媒密度を該壁面における溶媒密度より減少させることによって、該壁面には溶質が析出せず、該基板表面にだけ溶質を析出させて薄膜を作製することを特徴とする請求項 9 乃至 11 のいずれかの請求項に記載の薄膜作製装置。

10

20

30

40

50

【請求項 13】

上記薄膜をさらに化学反応によって変性させることを特徴とする請求項 9 乃至 12 のいずれかの請求項に記載の薄膜作製装置。

【請求項 14】

上記溶質を溶解させる上記溶媒が、超臨界状態あるいは亜臨界状態の二酸化炭素であることを特徴とする請求項 9 乃至 13 のいずれかの請求項に記載の薄膜作製装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本願発明は、半導体装置、表示デバイス、マイクロマシン、ラボチップ等において、微細加工された領域に低温状態において高速かつ均一に有機物薄膜あるいは無機物薄膜を作製する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、半導体の微細加工技術の進展にともない、半導体集積回路のみならず、マイクロマシンやラボチップ等の他の産業分野に微細加工技術が応用され、mm以下のサイズを持つ様々な微細装置が作製されるようになった。その結果、微細加工を施した表面上に任意の機能の薄膜を任意の量だけ作製する技術が求められるようになってきている。例えば、図 1 に示すように、あらかじめ微細加工した構造の表面を覆う様に薄膜を作製したり、また、図 2 に示すように、橋型構造の橋の裏面に薄膜を作製したりする技術が求められている。このような微細加工された高アスペクト比の領域に薄膜を作製する技術として、従来用いられていたのは、CVD法である。

【0003】

CVD法においては、 $-20^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ の蒸発温度において数10 Torr以上の飽和蒸気圧を有し、なおかつその蒸発温度で化学的に安定である原料を用いる。そして、その薄膜構成元素を含む原料ガスを直接基板表面上に導入するか、化学的に安定な窒素ガス又はアルゴンガス、若しくは反応を補助する水素ガス等を、原料ガスを輸送する補助ガス（キャリアガス）として用い、そのキャリアガスに原料ガスを飽和濃度にまで溶解して基板表面上に導入する。そして基板表面上で化学反応を起こさせ、求める薄膜物質を生成・作製する。生成した薄膜物質の基板表面温度での蒸気圧が原料ガスのそれよりも低く、また薄膜物質以外の生成物は成膜温度で十分な蒸気圧を有し、成長表面に残存することなく系外に排出されることを利用する薄膜作製法である。

【0004】

しかし、CVD法の原料は、高い蒸気圧を持ちながら化学的に安定な物質に限られていた。そのため、高誘電率ゲート酸化膜や強誘電メモリ等を作製する際に必要となるBaやLa等の多くの有機金属原料、光感光材料や低誘電率絶縁材料として有用な多くの有機高分子原料、あるいは化学実験やバイオ実験に必要な有機金属触媒、酵素、たんぱく質を含む生体関連物質等の有機分子は、十分な蒸気圧が得られる以前に高温で分解してしまうために、CVD法で高速に作製することは困難であった。

【0005】

有機物質を超臨界流体に溶解して薄膜を作製する場合がある。例えば、米国特許第4,582,731号明細書においては、原料有機物を超臨界流体に溶解し、これを噴霧して基板上に薄膜及び微粒子を作製する方法が示されている。この方法は、簡便であるが、急速な断熱膨張によって溶解した溶質が急冷され、過飽和度が非常に大きくなってしまいうために原料の析出核の発生頻度が非常に高く、粒子状にならないようにすることが非常に困難である。また、この方法は、原理的に指向性の良いビーム状態になった原料を用いているため、上記のような微細加工された表面上に被覆率良く作製することは原理的に困難である。

【0006】

また、米国特許第4,970,093号明細書においては、上記米国特許の方法を用いて

10

20

30

40

50

、さらに基板上で化学反応を起こさせて薄膜を作製する方法が開示されている。しかしこの方法も前述の通り指向性の良いビーム状態の原料を用いているため、上記米国特許と同様の問題点を有している。

【0007】

特開2000-357686号公報においては、超臨界流体を用いて薄膜を作製する方法が開示されている。しかし、上記公報においては、化学反応によって薄膜を作製するために650℃という高い基板温度を要している。そのような高温条件においては、超臨界流体の密度は気体とほとんど変わらず、気体と同程度の密度の超臨界流体を用いた場合、超臨界流体に溶解する溶質の濃度は気体に溶解する濃度と同程度である。溶質の蒸気圧が低い原料の場合、前述のCVD法とほとんど同じ成膜条件が実現され、高速で成膜が行えないのもCVD法と同様である。

10

【0008】

また、米国特許第5,789,027号明細書においては、超臨界状態で薄膜を作製する方法が開示されている。温度200℃以下において密度を 0.2 g/cm^3 以上とすることにより、超臨界流体中に均一に有機金属を溶解した後、反応開始剤として水素を注入することにより金属薄膜の作製を行っている。均一に有機金属が溶解している超臨界流体に基板表面が接触しているためにアスペクト比の大きな凹凸表面にも均一な薄膜を作製することが可能である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本願発明の課題は、CVD法よりも高濃度の原料を基板上に供給するために、低温・高圧の高密度の超臨界状態によって原料を溶解し、超臨界状態において、溶解した溶質を、急速急冷による大きな過飽和度を実現することなく、超臨界状態を維持したまま過飽和状態とし、ビーム状態にしないことである。

20

【0010】

【課題を解決するための手段】

本願発明は、米国特許第5,789,027号の発明とは異なる方法で、段差被覆率の優れた薄膜を作製する方法であり、さらに具体的には、以下のような方法で薄膜を作製する。

【0011】

まず、 $0^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 、 $1\text{ atm} \sim 300\text{ atm}$ の温度、圧力領域内に臨界点を持つ溶媒を用い、その温度・圧力領域内においてその溶媒の密度を制御することによって薄膜原料である溶質を溶解する。その後、薄膜原料の溶解した流体を基板表面上に導入し、その溶媒の密度を制御することによって溶質の溶解度を低下させ、過飽和状態を実現することによって薄膜を作製する。溶媒の密度を減少させて溶質の溶解度を低下させる方法は、基板表面上で圧力を減少させるか、基板表面の温度を流体よりも上げることによって実現する。

30

【0012】

また、原料溶質を溶解した流体を、別室から基板を保持した薄膜作製室にビーム状態とならない条件の範囲内でノズルを通して導入することにより、基板近傍で密度を減少させて過飽和状態を実現する。

40

また、反応容器の壁面と基板表面とを異なる温度とすることにより、壁面近傍では過飽和状態とならず、基板表面にだけ過飽和状態を実現させる。過飽和状態となった溶質は、基板表面に析出し、薄膜を形成する。

【0013】

またこのようにして作製した薄膜を、化学反応によって変性させて、新たな機能性薄膜を創出する。

またこのような方法を繰り返すことによって積層膜を作製することができる。

【0014】

【実施の態様】

50

以下に、本願発明によるフェロセン (FeCp_2) 薄膜の作製例を記述する。フェロセンは、図3に示すように、Feイオンがシクロペンタジエニル基によりサンドイッチ状にはさまれた構造をした有機金属であり、ポリエチレンを始めとするプラスチック工業で現在非常に重要な触媒として実用化されているメタロセン触媒と同系の歴史上有名な有機金属である。

【0015】

図4は、フェロセンの超臨界 CO_2 に対する溶解度を4つの温度で調べた結果である。図4におけるA点とB点とから明らかなように、この圧力 P_0 においては、温度が高い方が、溶解度が低くなっている。通常の液体において溶質を溶かす場合においては、温度が高いほど溶解度が大きくなるが、これとは逆の結果となっている。これは溶解するという現象が、溶質と溶媒との間の溶媒和エネルギーに深く関係しているため、温度および圧力に依存するというよりも密度に大きく依存しているからである。

【0016】

図5は、同溶解度を密度に対してプロットした図である。溶解度は、単に圧力と温度が高ければ大きいのではなく、その密度が大きいことが必要であることを示している。このことから、密度の低い超臨界 CO_2 に有機物を溶解するよりも、むしろ密度の高い液化 CO_2 に溶解した方が高い溶解度を持つ。特開2001-176837号公報には、液体 CO_2 の方が大きな密度を持つために、メタノール等のアルコールを超臨界状態の CO_2 よりも良く溶かすことが明示されている。

【0017】

図6は、 CO_2 の状態図であるが、液体状態の CO_2 の方が、同一圧力においては超臨界状態よりもはるかに高い密度を有しており、圧力が20 MPaの超臨界状態の CO_2 においても、650℃という高温環境においては、密度が110 g/L程度しかなく、気体と同程度であることがわかる。

【0018】

このようなことから、少なくとも高温で超臨界状態の有機原料を含む溶媒と接して薄膜を作製しようとする場合、圧力をできるだけ高くして密度を大きくしなければならないが、エネルギー効率が極めて悪い。圧力が低く、密度の低い超臨界状態で薄膜を作製した場合、薄膜作製は可能であるが、当然ながら作製速度は極端に遅くなる。

【0019】

高い温度、高い圧力で有機原料を溶解しようとする、次のような問題も生じる。すなわち高圧力状態の流体は、プランジャーポンプのような液体ポンプを用いて製造せざるを得ないが、このポンプは、液体に対しては効率良く送液できるものの、気体のように圧縮率が大きく粘性のない流体に対しては、効率良く送出することができない。すなわち、パスカルの法則によって、圧力は、設定する超臨界状態の圧力と同一の圧力とならざるを得ず、また高い設定温度と高い熱伝導率の為に、ポンプのシリンダー部にまでガス状の流体が入りこむことがしばしばとなるため、逆止弁が十分に機能せず、シリンダーの空回りが起こる。そのため600℃近い高温で、50 MPa近い高圧の超臨界流体を連続的に供給することは技術的に極めて困難である。

【0020】

一方、図4の溶解度曲線において、等温(40℃)条件下に、圧力を P_1 から P_0 へ減圧すると、溶解度が S_1 から S_0 へと減少するために、 $S_1 - S_0$ 分の原料溶質が析出することがわかる。また、上述の様に、一定圧力 P_0 において、温度を T_A から T_B に増大させると、溶解度は、 S_A から S_B に減少するために、 $S_A - S_B$ 分の原料溶質が析出することがわかる。

【0021】

ここで特筆すべき点は、温度を上げると溶解度が減少するという事実である。これは、一般的に知られている温度を上げると溶解度も増大するという、液体を溶媒とした一般的な場合と異なる現象であり、超臨界流体の溶解現象においては密度が重要であることを示す事実である。

10

20

30

40

50

【0022】

前記米国特許第4, 582, 731号発明および前記米国特許第4, 970, 093号発明のように、ノズルを用いて減圧雰囲気中に噴霧すると、断熱膨張による急冷と急激な圧力減少によって急激な溶解度の減少が引き起こり、過飽和度が非常に大きくなってしまう。そのためこのような場合、原料の析出核の発生頻度が非常に高く、微粒子とならない条件を得ることが非常に難しい。

【0023】

【実施例1】

図7に、本願発明の模式的に示す。図の V_A は、減圧弁であり、圧力 P_A 、温度 T_A の超臨界 CO_2 に、濃度 C_A のフェロセンが溶解されることからなる原料超臨界流体を薄膜作製容器Gに導入する。薄膜作製容器Gの容積は、 V であり、壁面は、温度制御機構によって T_W に制御されている。また、容器Gの中には、基板Sおよびその基板Sの温度 T_S の制御を独立に行うことのできる基板ホルダーHとが収められている。容器Gには背圧弁 V_B が備わっており、容器の圧力が P_B 以上となる場合には、弁が開いて常に P_B 一定となるように調整する。

【0024】

初め、原料超臨界流体の容器内の圧力 P_G を14MPa、温度 T_G を313.2Kとなるように、原料の温度並びに T_S および T_W の温度を313.2Kとし、減圧弁 V_A と背圧弁 V_B の圧力を14MPaに設定する。そのとき、溶媒である超臨界 CO_2 の密度は、約763g/Lであり、フェロセンの飽和溶解度は、5.52g/Lである。作製容器Gの容積が0.1Lであれば、溶解しているフェロセンの総量は、0.552gということになる。

【0025】

次に、基板ホルダーHの温度制御によって基板温度 T_S を343.2Kに設定する。このとき T_W は313.2Kのままに設定することも可能であるが、簡単のため T_W も343.2Kとする。そうすると、圧力 T_G は背圧弁によって14MPaに一定化されているため、結果として T_G の上昇によって体積膨張した超臨界流体は、圧力一定のまま背圧弁 V_B から外部に放出される。そのときの容器G内の超臨界 CO_2 の密度は457g/Lとなる。また、放出された CO_2 は温度313.2K、圧力14MPa換算で 4.02×10^{-2} Lとなる。このときのフェロセンの飽和溶解度は2.06g/Lであるから、容器G内においては0.124gのフェロセンが析出することになる。

【0026】

その後、減圧弁 V_A を閉じて、更に基板温度 T_S と壁面温度 T_W を313.2Kに戻すと、容器内は密度一定のまま冷却された結果、圧力が8.86MPaまで減少すると同時に、溶解度も0.652g/Lに減少する。その結果、更に0.141gのフェロセンが析出することになる。ここで再び減圧弁 V_A を開けて313.2K、14MPa、飽和溶解度5.52g/Lのフェロセン溶解流体を導入する。以下、この操作を繰り返すことによって、フェロセンを容器内に析出させて、フェロセン薄膜を作製することができる。このとき、バルブ V_A の開閉操作を行わなければ、冷却時に自動的に新たな原料が V_A を通して容器G内に導入するようにすることもできる。

【0027】

また、 V_A の開閉操作を行う際に、異なる原料、例えばコバルトセンを導入するように切り替えれば、フェロセンとコバルトセンの積層膜を作製することができる。また、この操作を繰り返せば、フェロセン膜とコバルトセン膜の多層膜を作製することもできる。

【0028】

またこのとき、壁面の温度 T_W を343.2Kにせず、313.2Kに固定すれば、壁面に余分のフェロセンを析出させることなく、基板上に効率よくフェロセン薄膜を作製することが可能となる。また、導入するフェロセン原料流体の濃度を飽和溶解度の流体とはせずに、やや低めの濃度とすることにより、更に壁面に析出するフェロセンを減少させることができる。

10

20

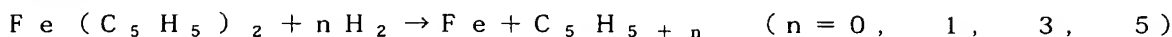
30

40

50

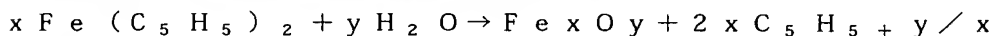
【0029】

このようにして微細加工された表面に析出したフェロセン薄膜は、水素中でアニール処理することにより、次式で表される化学式によって還元され、金属鉄薄膜を作製することができる。



【0030】

また、この金属鉄薄膜を酸化剤中でアニール処理することにより、酸化鉄薄膜を作製することができる。例えば酸化剤として水を用いれば、次式で表される化学式によってフェロセン薄膜から直接酸化された酸化鉄薄膜を得ることもできる。



10

【0031】

表1は、参考文献(N. G. Smart et al. Talanta 44 (1997) 137-150)に示された様々な有機金属を超臨界CO₂に溶解したときの溶解度を記載した表である。なお、溶解度Sは、表中のパラメータk、Cと超臨界CO₂の密度Dを用いて

$$\ln S = k \ln D + C$$

なる式によって求めることができる。

【表1】

Compound	Fluid	T (°C)	k	C
Ni cyclam	CO ₂ +10% MeOH	40	8.49	-62.06
Ni cyclam	CO ₂ +10% MeOH	50	8.67	-62.72
Ni cyclam	CO ₂ +10% MeOH	60	9.27	-68.16
Ni cyclam	CO ₂ +10% MeOH	70	9.59	-67.68
Ferrocene	CO ₂	40	4.42	-27.63
Ferrocene	CO ₂	50	3.87	-23.63
Ferrocene	CO ₂	60	3.81	-22.96
Ferrocene	CO ₂	70	3.82	-22.67
Cu(acac) ₂	CO ₂	150	4.53	-28.33
Cu(acac) ₂	CO ₂	170	3.71	-22.55
Y(acac) ₃	CO ₂	150	1.96	-13.91
Y(acac) ₃	CO ₂	170	3.53	-23.08
Y(hfa) ₃	CO ₂	150	1.35	-6.25
Y(hfa) ₃	CO ₂	170	2.34	-12.20
Ba(hfa) ₂	CO ₂	150	2.61	-13.16
Ba(hfa) ₂	CO ₂	170	4.71	-27.55
Cu(acac) ₂	CO ₂	40	4.15	-30.40
Cu(bzac) ₂	CO ₂	40	6.03	-43.67
Cu(tfbzm) ₂	CO ₂	40	9.77	-67.54
Cu(dmhd) ₂	CO ₂	40	11.44	-77.07
Cu(dibm) ₂	CO ₂	40	7.23	-47.45
Cu(thd) ₂	CO ₂	40	7.80	-51.20
Cu(tod) ₂	CO ₂	40	7.59	-48.85
Cu(hfa) ₂ ·H ₂ O	CO ₂	40	3.59	-21.02
Cu(hfa) ₂	CO ₂	40	3.56	-20.36
Cu(tfa) ₂	CO ₂	40	3.15	-20.06
Li(acac)	CO ₂	60	0.82	-16.47
Co(acac) ₃ ·H ₂ O	CO ₂	60	2.50	-25.74
Co(acac) ₃	CO ₂	60	2.65	-26.50
Mn(acac) ₃ ·2H ₂ O	CO ₂	60	1.20	-16.31
Co(acac) ₃	CO ₂	60	2.18	-22.03
Mn(acac) ₃	CO ₂	60	2.27	-22.23
Zr(acac) ₄	CO ₂	60	2.58	-23.77
In(acac) ₃	CO ₂	60	3.83	-31.82
Ga(acac) ₃	CO ₂	60	3.81	-31.08
Cr(acac) ₃	CO ₂	40	7.55	-51.24
Cr(acacBr) ₃	CO ₂	40	4.72	-33.76
Cr(thd) ₃	CO ₂	40	2.24	-11.05
trans-Cr(tfa) ₃	CO ₂	40	2.78	-15.67
cis-Cr(tfa) ₃	CO ₂	40	3.83	-23.92
Cu(FDDC) ₂	CO ₂	50	1.36	-8.76

20

30

40

このようにフェロセンに限らず、様々な金属の有機金属を用いて微細加工した基板表面上に薄膜を作製することができる。従って、上記還元あるいは酸化を行えば、様々な組み合わせの金属多層膜や酸化物多層膜を作製することができる。

【0032】

50

このようにして作製した微細加工を施した基板上に作製した薄膜は、様々な用途に適用できる。

例えば、 $\text{La}(\text{EtCp})_3$ を用いれば、 La 金属を作製することができ、それを酸化して高誘電率ゲート絶縁膜を作製することができる。

コバルトセンやニッケロセンを用いれば、電極材料を作製することができる。この電極を有機EL素子に作製して有機EL素子用の微細電極材料として用いることもできる。

【0033】

Cu も作製することができる。 Cu 電極を用いて微細共振器等のMEMSを作製することができる。

Cp 化合物として $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ を用いることができる。この化合物を用いて酸化すると TiO_2 を作製することができる。 TiO_2 は酸素や水素等の微細ガスセンサーとして用いることができる。

Cp 化合物として $\text{Zr}(\text{Cp})_2\text{Cl}_2$ を用いることができる。この化合物はメタロセン触媒として用いることができ、微細触媒装置を作製することができる。

【0034】

【実施例2】

次に本願発明のもう一つの実施形態である、超臨界状態にある媒質に対して一定の方向を指向した運動を与えることで超臨界流体を形成し、その流速や密度等を制御することによって薄膜作製に要する時間の短縮を行う方法について述べる。

【0035】

図8は、本願発明の一実施例の模式図である。バルブ V_A は、温度 T_0 に制御されている原料溶解容器 G_A の圧力を、 P_0 に調整する背圧弁であり、バルブ V_B は、薄膜作製容器 G_B の圧力を、 P_1 に調整する背圧弁である。薄膜作製容器 G_B の容積は、 V であり、壁面は、温度制御機構により T_1 に制御されている。また、容器中には、基板 S と基板を設置してその基板温度 T_s の制御を独立に行うことのできる基板ホルダー H とが収められている。

【0036】

原料容器 G_A から薄膜作製容器 G_B に流量 Q で導入される原料超臨界流体は、ノズル N によって基板直近にまで圧力 P_0 に近い圧力 P_0 で導入され、基板 S に一定の方向に指向した運動を与えられた状態で暴露される。基板 S は、ホルダー H によって基板温度 T_s に設定されるため、基板に暴露された原料流体は、圧力 P_0 から G_B 内の圧力 P_1 へ、温度は、 T_0 から T_1 へと最終的に変調されることになる。その後、導入された流量と同量の流体が最終的に背圧弁 V_B から圧力 P_1 、温度 T_1 の流体として外部へと放出される。

【0037】

ここで、具体的に P_0 を 1.9MPa 、 T_0 を 343.2K に設定すると、その時の超臨界 CO_2 の密度は、 $637\text{g}/\text{cm}^3$ であり、その時のフェロセンの飽和溶解度は、 $7.37\text{g}/\text{L}$ となる。今、薄膜作製装置 G_B 内の圧力 P_1 を 1.6MPa 、基板温度 T_s を 332.2K と設定すると、密度は、 $637\text{g}/\text{cm}^3$ のまま変わらないが、温度の低下に従い、フェロセンの飽和溶解度は、 $5.17\text{g}/\text{L}$ に低下する。一方、壁面温度制御によって T_w を 313.2K に設定すると、壁面近傍の密度は、 $795\text{g}/\text{cm}^3$ 程度と増大する。フェロセンの飽和溶解度は、上昇して $6.60\text{g}/\text{L}$ になるため、例えば最初の原料溶解容器 G_A 内の原料濃度を $6.00\text{g}/\text{L}$ としておけば、 G_B 内にノズルから噴出された状態では原料が析出することがなく、効率よく基板上にフェロセン薄膜を作製することができる。

【0038】

【発明の効果】

本願発明においては、高温においては化学的に不安定で、高い蒸気圧を得ることができない多くの有機金属原料、光感光材料や低誘電率絶縁材料として有用な多くの有機高分子原料、あるいは化学実験やバイオ実験に必要な有機金属触媒、酵素、たんぱく質を含む生体関連物質等の有機分子の薄膜を、微細加工を施した基板表面上に高速に作製すること

10

20

30

40

50

が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】基板上に形成された矩形断面の突起の模型図

【図 2】基板上に形成された橋形構造の模型図

【図 3】フェロセンの模式説明図

【図 4】フェロセンの超臨界二酸化炭素に対する溶解度

【図 5】フェロセンの溶解度の密度依存性

【図 6】二酸化炭素の状態図

【図 7】本願発明の第 1 実施例の模式図

【図 8】本願発明の第 2 実施例の模式図

10

【符号の説明】

G …… 薄膜作製容器

V_A …… 減圧弁

V_B …… 背圧弁

P_A …… 薄膜作製容器に導入される原料超臨界流体の圧力

T_A …… 薄膜作製容器に導入される原料超臨界流体の温度

C_A …… 上記原料超臨界流体に溶解している溶質の濃度

V …… 薄膜作製容器 G の容積

S …… 基板

H …… 基板ホルダー

20

T_S …… 基板 S の温度

T_W …… 薄膜作製容器 G の壁面の温度

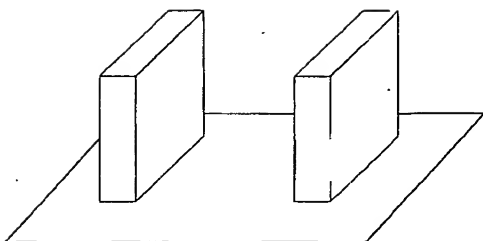
P_C …… 原料超臨界流体の容器内の圧力

T_C …… 原料超臨界流体の容器内の温度

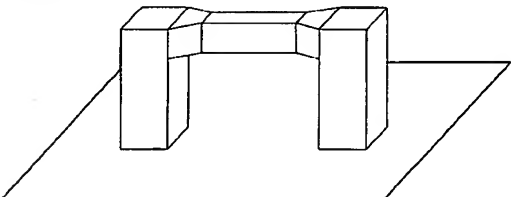
P_B …… 背圧弁における原料超臨界流体の圧力

T_B …… 背圧弁における原料超臨界流体の温度

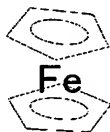
【図 1】



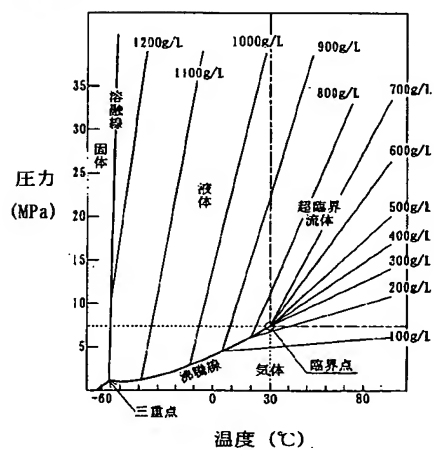
【図 2】



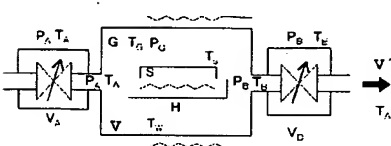
【図 3】



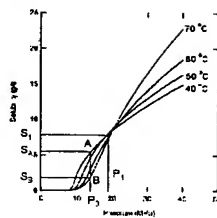
【図 6】



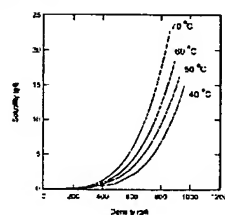
【図 7】



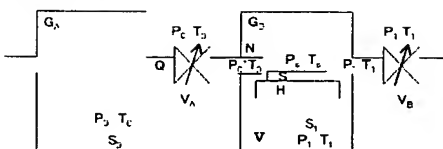
【図 4】



【図 5】



【図 8】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4G075 AA02 AA24 AA30 BA05 BB03 BB10 CA02 CA51 CA65 CA66
DA02 DA18 EB01 EC01 FA12
5F045 AB31 AD04 AE30 BB08 BB19 DC63 DP04
5F058 BA09 BB07 BC03 BF36 BF80 BG01 BG02 BH01 BJ10